

JP61289051

Publication Title:

PRODUCTION OF ALDEHYDE

Abstract:

Abstract of JP61289051

PURPOSE: To produce an aldehyde economically in high yield and efficiency with single-step reaction, by oxidizing a compound having olefinic C-C double bond with H₂O₂ using a catalyst consisting of at least one kind of heteropolyacid and/or its salt. **CONSTITUTION:** An aldehyde (e.g. glutaraldehyde) can be produced by oxidizing a compound having olefinic C=C bond (e.g. cyclopentene) with hydrogen peroxide in the presence of a catalyst consisting of at least one kind of a heteropolyacid and/or heteropolyacid salt (salt of a metal of the groups I, II, III or VIII of the periodic table or salt of an organic base such as ammonium, amine, etc.) containing P, As, Si, B or Ge as the hetero-atom and Mo, W, Nb or V or their mixed coordination atoms as the polyatom and having a keggin structure or its analog. **USE:** Disinfectant, tanning agent, curing agent for microcapsule, etc. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-289051

⑬ Int.Cl. ¹	識別記号	厅内整理番号	⑭ 公開 昭和61年(1986)12月19日
C 07 C 47/00		8018-4H	
45/28		7188-4H	
// B 01 J 27/188		7059-4G	
27/198		7059-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 アルデヒドの製造方法

⑭ 特 願 昭60-129958

⑮ 出 願 昭60(1985)6月17日

⑯ 発明者 古川 寛 川越市大字下広谷1226番地の55

⑯ 発明者 西川 瑛一郎 埼玉県入間郡三芳町大字北永井862番地37

⑯ 発明者 小山 武夫 茅ヶ崎市堤5593番地

⑯ 出願人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑯ 代理人 弁理士 内田 明 外2名

明細書

1. 発明の名称

アルデヒドの製造方法

2. 特許請求の範囲

ヘテロポリ酸および/又はヘテロポリ酸塩の少くとも1種類よりなる触媒の存在下、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を過酸化水素で酸化することを特徴とするアルデヒドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術的分野

本発明はヘテロポリ酸又はヘテロポリ酸塩の存在下にオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物と過酸化水素を反応させてアルデヒドを製造する方法に関するものである。

従来の技術

アルデヒド類は各種化学製品の重要な中間原料でありある種のアルデヒド、例えばグルタルアルデヒドは、殺菌剤、皮なめし剤、マイクロカプセル硬化剤などの用途にも使用され、安価

で効率の良い製造方法の開発が望まれている。

従来公知のアルデヒドの製法としては、オレフィンから1,2-ジオールを合成し、これを酸化剤で酸化する方法、あるいは、オレフィンからオキシラン化合物(例えばシクロベンテンオキシド)を得、これを酸化する方法などがあるが、反応経路の簡素化、あるいは、アルデヒド収率の改善、安全性等を考慮してオレフィンから直接製造するプロセスの研究も行われてきた。

即ち、オレフィン性炭素・炭素結合を有する化合物を原料としたアルデヒドの製造方法として、硼素化合物とモリブデン塩を必須成分とした過酸化水素による方法(特公昭51-28606号公報)、硼素化合物とタンクスチレン化合物を必須成分とした過酸化水素による方法(特開昭57-95921号公報)、周期律表第4、第5および第6周期のNb, Vb, Tb, Yb、およびⅤ族の元素の化合物の1種以上を用いた、アルカリデンバーオキサイドによる方法(特開昭57-145826号公報)などがある。

発明が解決しようとする問題点

オレフィン性炭素・炭素結合を有する化合物を原料とした上記アルデヒドの製造方法は、共触媒として硼素化合物を使用する場合、多量の硼素化合物を必要とし、酸化剤として用いる過酸化水素中の水分あるいは、反応により生成する水分により触媒活性が著しく低下したり副生成物である1,2-ジオール、カルボン酸等が多いという問題がある。これに対し酸化剤としてアルカリデンバーオキサイドを用いる方法は上記水分等の問題はある程度解消されるが酸化剤が過酸化水素に比し、高価であり、工業的生産に於いては、必ずしも有利とは云えない。

問題を解決する為の手段発明の要旨

本発明者らは、反応中間体としてオゾナイトの如き爆発の危険性のあるものを生成せず、合成ステップが最も短く工業的に有望と思われるオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物の過酸化水素酸化によるアルデヒドの1段合

成法につき、検討を行つた結果、従来本合成用触媒として必須とされていた硼素化合物の添加を必要としない新しい触媒系を見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明はヘテロポリ酸及び/又はヘテロポリ酸塩の少くとも1種類よりなる触媒の存在下、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を過酸化水素で酸化することを特徴とするアルデヒドの製造方法に関するものである。

触媒

本発明に使用される触媒は、公知のヘテロポリ酸および/又はヘテロポリ酸塩の少くとも1種類よりなる。特に好ましいヘテロポリ酸はヘテロ原子がP, As, Si, BあるいはOeでポリ原子がMo, W, Nb, Vおよびそれらの混合配位種であるケギン構造又はその類似体のヘテロポリ酸である。又、ヘテロポリ酸塩は、上記ヘテロポリ酸の周期律表第I族、第II族、第III族、第VII族の金属塩、及びアンモニウム、アミン等の

有機塩基塩であり部分塩でも良い。ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩は公知の方法で調製できる。例えば、ケギン(Keggin)構造のヘテロポリ酸は、モリブデン酸ナトリウム等のポリ原子の酸素酸塩とヘテロ原子の単純酸素酸、またはその塩を含む酸性水溶液を熱することにより得られる。

$12Na_2MoO_4 + Na_2SiO_3 + 26HCl \rightarrow H_4SiMo_{12}O_{40} + 26NaCl + 11H_2O$

ヘテロポリ酸塩は、例えば遊離のヘテロポリ酸を所定量の塩基で中和することにより得られる。該塩基としてはアルカリ金属の炭酸塩、重炭酸塩、アルコートあるいはビリジン、トリエチルアミン等の有機塩基類などがある。ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩としては次の様なものが例示できる。

リンモリブデン酸、砒素モリブデン酸、ケイモリブデン酸、グルマノモリブデン酸、ホウモリブデン酸、リンモリブドタンクスチレン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、リンモリブドタンクスチニオブ酸、

ドタンクストバナジン酸、砒素モリブドタンクスチレン酸、砒素モリブドバナジン酸、砒素モリブドニオブ酸、砒素モリブドタンクストニオブ酸、砒素モリブドタンクスチバナジン酸、ケイモリブドタンクスチレン酸、ケイモリブドタンクスチニオブ酸、ケイモリブドタンクスチバナジン酸、グルマノモリブドタンクスチレン酸、グルマノモリブドタンクスチニオブ酸、グルマノモリブドタンクスチバナジン酸、ホウモリブドタンクスチレン酸、ホウモリブドタンクスチバナジン酸、ホウモリブドタンクスチニオブ酸、リンタンクスチレン酸、砒素タンクスチレン酸、ケイタンクスチレン酸、グルマノタンクスチレン酸、ホウタンクスチレン酸、リンタンクスチバナジン酸、リンタンクスチニオブ酸、砒素タンクスチバナジン酸、砒素タンクスチニオブ酸、ケイタンクスチバナジン酸、ケイタンクスチニオブ酸、グルマノタンクスチバナジン酸、グルマノタンクスチニオブ酸、ホウタンクスチバナジン酸、ホウタンクスチニオブ酸、リンバナジン酸、砒素

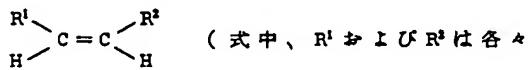
バナジン酸，ケイニオジン酸，グルマノバナジン酸，ホウバナジン酸，リンニオブ酸，砒素ニオブ酸，ケイニオブ酸，グルマノニオブ酸，ホウニオブ酸及びこれらのリチウム塩，ナトリウム塩，カリウム塩，ルビジウム塩，セシウム塩，ペリリウム塩，マグネシウム塩，カルシウム塩，ストロンチウム塩，バリウム塩，銅塩，銀塩，亜鉛塩，カドミウム塩，鉄塩，コバルト塩，ニッケル塩，ルテニウム塩，ロジウム塩，バラジウム塩，白金塩等の金属塩あるいはアンモニウム塩，トリメチルアミン塩，トリエチルアミン塩，ビリジン塩等の有機塩基塩等があげられる。ヘテロポリ酸塩を触媒として用いる場合、予め別途ヘテロポリ酸と塩基より調製したものを使用する他、反応系へヘテロポリ酸と塩基を加えて、該反応器中でヘテロポリ酸塩として使用することもできる。

ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩は結晶水を含有したまま用いても良いが、加熱等により結晶水の一部又は全部を除いて使用する方が好ま

水素が好ましいが、水溶液として入手した場合は、有機溶剤により抽出する等して水分を減少あるいは除去するのが好ましい。過酸化水素の使用量は、一般に原料のオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対して0.1～1.0モル、好ましくは0.2～2モルの範囲である。

オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物

本発明に用いるに好適なオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物は一般式：



水素、フェニル基、又はハロゲン、C₁～C₄のアルキル基、C₁～C₄のアルコキシ基、ニトリル基等の置換基を有するフェニル基又はC₁～C₁₀の直鎖もしくは分岐のアルキル基か、あるいはハロゲン、水酸基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ニトリル基、シクロアルキル基、芳香族残基で置換された直鎖もしくは、分岐のアルキル基である。更にR¹、R²は互いに結合しシク

しい。本発明の触媒成分の使用量は広範囲に変えられるが、一般には、原料のオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対して、1.0×10⁻³～1.0×10⁻¹モル、好ましくは1.0×10⁻⁴～1.0×10⁻²モルの範囲である。

本発明の方法において好ましく用いられる溶媒としては、カルボン酸、リン酸、スルホン酸、フオスホン酸、フオスフイン酸およびそれらのエステル、酸アミドおよびアルコールであり、例えば、エチルアセテート、ブチルアセテート、アミルアセテート、ヘキシルアセテート、オクチルアセテート、エチルプロピオネート、ブチルプロピオネート、トリブチルフオスフエート、トリオクチルフオスフエート、メタンホスフオン酸ジメチルエステル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等である。

過酸化水素

本発明の方法は水の存在下でも行なえるが、非水系の方がより好ましい。即ち無水の過酸化

ロオレフィンのような環状化合物を形成しうる)で表わされる化合物である。

直鎖もしくは分岐のアルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、ローブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、およびこれらの異性体である。この中で特にC₂～C₄のアルキル基がよく使用される。

置換された直鎖もしくは分岐のアルキル基の例としてはクロロメチル、β-クロロエチル、2-(β-エチル)-ヘキシル、2-4-ジイソプロピル、ヒドロキシメチル、β-ヒドロキシエチル、ロ-ヒドロキシヘキシル、2-ヒドロキシメチルヘキシル、β-メトキシエチル、3-ブロホキシプロピル、ロ-ヘキソキシメチルヘキシル、2-4-6-トリメトキシヘキシル、2-(メトキシメチル)-ブロピル、カルボメトキシメチル、3-(カルボブロボキシ)-ブロ

ビル, 3 - (カルボントキシ) - ヘキシル, β - シアノエチル, 2 - (β - シアノエチル) - プロビル, α - シアノヘプチルおよび α - シアノオクチル, フエニルメチル, フエニルエチル, フエニルプロビル, フエニル - tert - プチル, α - フエニルヘキシルなどである。

置換基を有するフエニル基の例としては、4 - クロロフエニル, 2,4 - ジクロロフエニル, 4 - メトキシフエニル, 4 - クロロ - 2 - メトキシフエニル, 4 - プロポキシフエニル, 4 - tert - プトキシフエニル, 4 - ユ - ヘキシキシルフエニル, 4 - シアノフエニル, 4 - シアノ - 3,5 - ジメチルフエニルなどがあげられる。

オレフィンおよび上記置換基を有するオレフィン性化合物の例を挙げれば次の通りである：エチレン, プロピレン, 1 - プチレン, 2 - プチレン, イソブチレン, 1 - ベンテン, 2 - ベンテン, 1 - ヘキセン, 2 - ヘキセン, 3 - ヘキセン, 1 - ヘブテン, 2 - ヘブテン, 3 - ヘブテン, 1 - オクテン, ノネン, 1 - デセン、

ブテン, 1 - ジメトキシ - 3 - ヘキセン, 1 - 6 - ジプロポキシ - 3 - ヘキセン, 1 - 1,0 - ジメトキシ - 5 - デセン, 1 - 1,0 - ジカルボヘキソキシ - 5 - デセン, 1 - 4 - ジカルボメトキシ - 2 - ブテン, 1 - 8 - ジカルボメトキシ - 4 - オクテン, 1 - 8 - ジカルボエトキシ - 4 - オクテン, 1 - 8 - ジカルボメトキシ - 2 - 7 - ジシクロヘキシル - 4 - オクテン, 1 - 4 - ジシアノ - 2 - ブテン, 1 - 6 - ジシアノ - 3 - ヘキセン, 1 - シアノ - 3 - ベンテン, 2 - シアノ - 3 - ベンテン, フエニルエチレン, 1 - 2 - ジフエニルエチレン, 1 - 4 - ジフエニル - 2 - ブテン, 1 - 2 - ジ - (p - クロロフエニル) - エチレン, 1 - 2 - ジ - (p - メトキシフエニル) - エチレン, 1 - 2 - ジ - (p - フルオロフエニル) - エチレン, 1 - 2 - ジ - (2 - 4 - ジメチルフエニル) - エチレン, 1 - 2 - ジ - (p - シクロヘキシルフエニル) - エチレン, 1 - 2 - ジ - (2 - クロロ - 4 - tert - プチルフエニル) - エチレン,

2 - デセン, 1 - ウンデセン, 4 - ウンデセン, 5 - デセン, 2,5 - ジメチル - 3 - ヘキセン, 2 - 2,5 - 5 - テトラメチル - 3 - ヘキセンおよび 8 - ヘキサデセン, 1 - 4 - ジフルオロ - 2 - ブチレン, 1 - 2 - ジトリフルオロメチルエチレン, 3 - クロロ - 1 - プロピレン, 4 - クロロ - 1 - ブチレン, 3 - クロロ - 2 - ブチレン, 1 - 4 - ジクロロ - 2 - ブテン, 1 - 1,0 - 4 - 4 - テトラクロロ - 2 - ブテン, 6 - クロロ - 1 - ヘキセン, 1 - 6 - ジクロロ - 3 - ヘキセン, 7 - クロロ - 1 - ヘブテン, 7 - 6 - ジクロロ - 2 - ヘブテン, 1 - 7 - クロロ - 3 - ヘブテン, 3 - 5 - 7 - トリクロロ - 1 - オクテン, 1 - 8 - ジクロロ - 4 - オクテン, 1 - 2 - ジシクロプロチルエチレン, 1 - 2 - ジシクロヘキシルエチレン, 1 - 2 - ジシクロベンチルエチレン, 1 - 2 - ジシクロドデシルエチレン, 3 - ヒドロキシ - 1 - プロベン, 1 - 6 - ジヒドロキシ - 3 - ヘキセン, 3 - メトキシ - 1 - プロベン, 1 - 4 - ジメトキシ - 1 -

1 - 2 - ジ - (1 - tert - プチルフエニル) - エチレン, 1 - 4 - ジビニルベンゼン, 2 - 4 - ジビニルベンゼン, p - クロロフエニルエチレンおよび p - フルオロフエニルエチレン, 1 - フエニル - 2 - ブテン, 1 - フエニル - 3 - ブテン, シクロベンテン, 3 - クロロ - 1 - 2 - シクロベンテン, 3 - 5 - ジクロロ - 1 - 2 - シクロベンテン, 4 - ヒドロキシ - 1 - 2 - シクロベンテン, 3 - 5 - ジメチル - 1 - 2 - シクロベンテン, 3 - 5 - ジエチル - 1 - 2 - シクロベンテン, 4 - イソプロビル - 1 - 2 - シクロベンテン, 4 - tert - ブチル - 1 - 2 - シクロベンテン, 3 - 5 - ジ - (4 - クロロフエニル) - 1 - 2 - シクロベンテン, 4 - フエニル - 1 - 2 - シクロベンテン, 3 - メトキシ - 1 - 2 - シクロベンテン, 4 - プロポキシ - 1 - 2 - シクロベンテン, 3 - 5 - ジイソプロポキシ - 1 - 2 - シクロベンテン, 4 - tert - プトキシ - 1 - 2 - シクロベンテン, 4 -

-ヨ-ヘキソキシ-1・2-シクロベンテン、3-カルボメトキシ-1・2-シクロベンテン、4-カルボプロポキシ-1・2-シクロベンテン、3・5-ジ((β -カルボメトキシ)-エチル)-1・2-シクロベンテン、3-シアノ-1・2-シクロベンテン、4-(β -シアノエチル)-1・2-シクロベンテン、3-フルオロ-1・2-シクロベンテン、3-トリフルオロメチル-1・2-シクロベンテン、シクロヘキセン、3-フルオロ-1・2-シクロヘキセン、3-トリフルオロメチル-1・2-シクロヘキセン、3-クロロ-1・2-シクロヘキセン、4-クロロ-1・2-シクロヘキセン、5-クロロ-1・2-シクロヘキセン、3-ヒドロキシ-1・2-シクロヘキセン、3・5-ジヒドロキシ-1・2-シクロヘキセン、3-メチル-1・2-シクロヘキセン、4-メチル-1・2-シクロヘキセン、5-エチル-1・2-シクロヘキセ

ン、3・5-ジイソプロピル-1・2-シクロヘキセン、4・5-ジ- α -ヘキシル-1・2-シクロヘキセン、4-フェニル-1・2-シクロヘキセン、4・5-ジフェニル-1・2-シクロヘキセン、4-(α -クロロフェニル)-1・2-シクロヘキセン、3-メトキシ-1・2-シクロヘキセン、4-エトキシ-1・2-シクロヘキセン、5-イソプロポキシ-1・2-シクロヘキセン、4-ヘキソキシ-1・2-シクロヘキセン、4-(β -シアノエチル)-1・2-シクロヘキセン、シクロヘプテン、3-メチル-1・2-シクロヘプテン、3・7-ジメチル-1・2-シクロヘプテン、4・5・6-トリメチル-1・2-シクロヘプテン、5-イソプロピル-1・2-シクロヘプテン、5-tert-ブチル-1・2-シクロヘプテン、3-クロロ-シクロヘプテン、4-(β -クロロエチル)-1・2-シクロヘプテン、4・6-ジクロロ-1・2-シクロヘプテン、5-ヒドロキシ-1・2-シクロヘプテン-4・5-

ジヒドロキシ-1・2-シクロヘプテン、3-フェニル-1・2-シクロヘプテン、5-フェニル-1・2-シクロヘプテン、4・5-ジ((p -tert-ブチル)-フェニル)-1・2-シクロヘプテン、3-メトキシ-1・2-シクロヘプテン、5-メトキシ-1・2-シクロヘプテン、3-プロポキシ-1・2-シクロヘプテン、5-tert-ブトキシ-1・2-シクロヘプテン、3-カルボメトキシ-1・2-シクロヘプテン、4-カルボメトキシ-1・2-シクロヘプテン、3・1-ジカルボメトキシ-1・2-シクロヘプテンおよび5-(β -カルボメトキシ)-エチル-1・2-シクロヘプテンなどである。

反応条件

本発明の方法は-40℃~80℃、特に好ましくは0℃~60℃の温度範囲で行う。圧力は他の条件(温度、溶媒など)により決定するが反応に重大な影響はない。反応時間は、原料、反応温度、触媒量などにより異なるが一般に短時

間で良く、回分法、連続法いずれでも行うことが出来る。また反応終了後の反応混合物中のアルデヒドは公知の方法、例えば蒸留等により分離できる。例えば、水と非混和性の溶媒中で反応を行い、生成アルデヒドを水で抽出し、蒸留する方法がある。蒸留は場合により熱分解を伴い製品の収率を低下するため、減圧にて行うことも考慮されるべきである。

発明の効果

本発明の方法により、オレフィン性炭素・炭素二重結合より一段で収率よくアルデヒドを合成できる。また先行の一段法プロセスにおいて必須とされていた非水条件、あるいは副生化合物の添加等を必ずしも必要とせずに効率よく安価にアルデヒドを製造できる。

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するがこれにより本発明を限定するものではない。

なお実施例において生成物の分析は全て珪藻土担体に15%ノニルフェノオキシポリ(エチレンオキシ)エタノールを支持した3皿のカラ

ムを用い、ブチルベンゼンテートを内部標準としたガスクロマトグラフ分析によつた。

実施例-1

攪拌器および逆流冷却器を備えた200mlガラス製反応器に過酸化水素10.6重量%を含むトリプチルホスフェートの溶液45gとリンモリブデン酸(小宗化学製)を過酸化水素に対して0.42モル%加えた後35℃に昇温し搅拌しながらシクロベンテン14.3gを10分間で滴下した。

更に35℃で3時間搅拌した後、反応液をガスクロマトグラフで分析した。

その結果該液中に5.5重量%のグルタルアルデヒドと14.7重量%の1,2-シクロベンタンジオール、0.08重量%のシクロベンテンオキシドが存在した。生成グルタルアルデヒドは原料シクロベンテンに対し15.5モル%に相当する。

実施例-2

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.6

再びエバボレーターで蒸発乾固し、更に室温で真空排気を行つてモリブデン原子9とタンクステン原子3の混合配位リンモリブドタンクステン酸を調製した。

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.6重量%を含むトリプチルホスフェートの溶液45gと上記で調製したリンモリブドタンクステン酸を過酸化水素に対して0.15モル%加えた後35℃に昇温し搅拌しながらシクロベンテン14.3gを10分間で滴下した。

更に35℃で3時間搅拌した後反応液をガスクロマトグラフで分析した。その結果該液中に6.7重量%のグルタルアルデヒドと4.6重量%の1,2-シクロベンタンジオールが存在した。生成グルタルアルデヒドは原料シクロベンテンに対し19.0モル%に相当する。

実施例-4

モリブデンとタンクステンの原子比が6対6になるように $\text{Na}_3\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の量をかえて実施例3と同様の条件でリンモリブ

ドタンクステン酸を調製した。この触媒を過酸化水素に対して0.42モル%加えた後35℃に昇温し搅拌しながらシクロベンテン14.3gを10分間で滴下した。更に35℃で3時間搅拌した後、反応液をガスクロマトグラフで分析した。その結果該液中に13.5重量%のグルタルアルデヒドと31.4重量%の1,2-シクロベンタンジオールが存在した。

生成グルタルアルデヒドは原料シクロベンテンに対し4.5モル%に相当する。

実施例-5

$\text{Na}_3\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 81.5gを200ccの水に溶かし、そこへ $\text{Na}_3\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 49.87gと $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 22.66gを加えて溶かした。搅拌しながら80℃で3時間保ち、溶液をエバボレーターで約100ccに濃縮し80℃で24重量% HCl 100ccを滴下した。次いで室温に冷却し、200ccのエチルエーテル加えて、ヘテロポリ酸のエーテレートを分液ロートで分離し

ドタンクステン酸を調製した。この触媒を過酸化水素に対して0.15モル%用いて実施例1と同様の方法、条件で反応を行つた。その結果該液中に6.6重量%のグルタルアルデヒドと5.4重量%の1,2-シクロベンタンジオールが存在していた。生成グルタルアルデヒドは原料シクロベンテンに対し18.7モル%に相当する。

実施例-5

100ccの熱水に NaVO_3 24.4gを溶解し、別に100ccの水に Na_3HPO_4 7.1g溶かし両液を混合して90℃に保ちながら、濃硫酸5ccを滴下した。更に200ccの熱水に $\text{Na}_3\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 12.10gを溶かし、その溶液を前記混合液に搅拌しながら加えた。90℃で1時間保つた後濃硫酸8.5ccを搅拌しながら滴下した。その液をエバボレーターで約200ccに濃縮し、室温に冷却して200ccのエチルエーテルを加えて、ヘテロポリ酸のエーテレートを分液ロートで分離し再びエバボレーターで蒸発乾固して、更に室温で真空排気を行い、モリブデン原子10と

バナジウム原子 2 の合配位リンモリブドバナジン酸を調製した。

この触媒を過酸化水素に対して 0.42 モル% 用いて実施例 1 と同様の方法、条件で反応を行つた。その結果該液中に 2.7 重量% のグルタルアルデヒドと 1.5 重量% の 1,2-シクロペンタジオールが存在していた。生成グルタルアルデヒドは原料シクロペンテンに対して 7.4 モル% に相当する。

実施例 - 6

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20.1 g を 100 cc の水に溶かした後、80 °C に加熱し、攪拌しながら MoO_3 16.7 g を 4 回に分けて加えた。そこへ Na_2CO_3 3 g 加え、 GeO_2 を 0.87 g 加えた後さらに Na_2CO_3 2 g 加えた。再び GeO_2 0.87 g を加えて、溶液を 100 °C にして 1 時間攪拌した。加熱をやめて濃塩酸 1.5 cc を滴下した。室温に冷却して濃塩酸 5 cc を滴下し、エチルエーテル 100 cc を加えて、ヘテロポリ酸のエーテレートを分液ロートで分取しエバボレーターで蒸発

ペンテンに対して 17.4 モル% に相当する。

実施例 - 8

シクロペンテンを滴下するときの温度を 40 °C および反応温度を 40 °C にした以外は、実施例 1 と同様に反応を行つたのち反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に 6.80 重量% のグルタルアルデヒドと 3.37 重量% の 1,2-シクロペンタジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロペンテンに対して 18.9 モル% に相当する。

実施例 - 9

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.45 重量% を含むトリプチルホスフェートの溶液 35 g とリンモリブデン酸を過酸水素に対して 0.42 モル% 加えたのち 35 °C に昇温し、攪拌しながら過酸化水素の 2 倍モルに相当するシクロペンテン 14.7 g を 10 分間で滴下した。35 °C で 3 時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に 7.51 重量% のグルタルアルデヒドと 1.21 重量% の

乾固して更に 35 °C で真空排気を行い、グルマノモリブデン酸を調製した。

この触媒を過酸化水素に対して 0.42 モル% 用いて、実施例 1 と同様の方法、条件で反応を行つた。その結果該液中に 2.6 重量% のグルタルアルデヒドと 0.6 重量% の 1,2-シクロペンタジオールが存在していた。生成グルタルアルデヒドは原料シクロペンテンに対して 6.9 モル% に相当する。

実施例 - 7

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.1 重量% を含むトリプチルホスフェートの溶液 45 g とリンモリブデン酸を過酸水素に対して 1.0 モル% 加えたのち 35 °C に昇温し攪拌しながらシクロペンテン 15.0 g を 10 分間で滴下した。35 °C で 3 時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に 6.28 重量% のグルタルアルデヒドと 5.31 重量% の 1,2-シクロペンタジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロ

1,2-シクロペンタジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロペンテンに対して 16.9 モル% に相当する。

実施例 - 10

リンモリブデン酸 23.66 g を 100 cc の蒸留水に溶解しそこへモリブデン酸の 1/2 当量に相当する無水炭酸ナトリウム 0.53 g を加えたのち、蒸発乾固で水を除きさらに室温で 2 時間真空排気をして、リンモリブデン酸の部分ナトリウム塩を調製した。

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.0 重量% を含むトリプチルホスフェート溶液 45 g とリンモリブデン酸の部分ナトリウムを過酸化水素に対して 0.42 モル% 加えたのち、35 °C に昇温し、攪拌しながらシクロペンテン 14.5 g を 10 分間で滴下した。35 °C で 3 時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマグラフで分析したところ、反応液中に 7.01 重量% のグルタルアルデヒドと 1.15 重量% の 1,2-シクロペンタジオールを含有していた。グルタルアル

ルデヒドは加えたシクロベンテンに対して 1.97 モル%に相当する。

実施例 - 1 1

リンモリブデン酸 23.66 g を 100 cc の蒸留水に溶解しそこへリンモリブデン酸の当量に相当する無水炭酸ナトリウム 1.59 g を加えたのち蒸発乾固により水を除き、さらに室温で 2 時間真空排気をして、リンモリブデン酸ナトリウムを調製した。

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.06 重量%を含むトリプチルホスフェート溶液 4.5 g とリンモリブデン酸ナトリウムを過酸化水素に対して 0.42 モル% 加えたのち、35°C に昇温し、搅拌しながらシクロベンテン 14.3 g を 10 分間で滴下した。35°C で 3 時間搅拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に 6.23 重量% のグルタルアルデヒドと 1.1 重量% の 1,2-シクロベンタジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロベンテンに対して 1.74

に対して 1.89 モル%に相当する。

実施例 - 1 3

リンモリブデン酸 23.66 g を 100 cc の蒸留水に溶解し、そこへリンモリブデン酸の当量に相当する塩基性炭酸マグネシウム 0.97 g を加えたのち、蒸発乾固により水を除き、さらに室温で 2 時間真空排気をして、リンモリブデン酸の部分マグネシウム塩を調製した。

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.06 重量%を含むトリプチルホスフェート溶液 4.5 g とリンモリブデン酸の部分マグネシウム塩を過酸化水素に対して 0.42 モル% 加えたのち 35°C に昇温し、搅拌しながらシクロベンテン 14.3 g を 10 分間で滴下した。35°C で 3 時間搅拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に 7.10 重量% のグルタルアルデヒドと 1.33 重量% の 1,2-シクロベンタジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロベンテンに対して 1.99 モル%に相当する。

モル%に相当する。

実施例 - 1 2

リンモリブドタンクステン酸 ($H_8PMo_9W_2O_{40}$) 11.08 g を 50 cc の蒸留水に溶解し、そこへリンモリブドタンクステン酸の当量に相当する無水炭酸ナトリウム 0.53 g を加えたのち、蒸発乾固により水を除き、さらに室温で 2 時間真空排気をして、リンモリブドタンクステン酸の部分ナトリウム塩を調製した。

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.06 重量%を含むトリプチルホスフェート溶液 4.5 g とリンモリブドタンクステン酸の部分ナトリウム塩を過酸化水素に対して 0.42 モル% 加えたのち 35°C に昇温し、搅拌しながらシクロベンテン 14.3 g を 10 分間で滴下した。35°C で 3 時間搅拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に 6.72 重量% のグルタルアルデヒドと 4.74 重量% の 1,2-シクロベンタジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロベンテンに

実施例 - 1 4

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 2.44 重量%を含むイソアミルアセテート 100 g とリンモリブデン酸を過酸化水素に対して 0.42 モル% 加えたのち 35°C に昇温し、搅拌しながらシクロベンテン 7.3 g を 5 分間で滴下した。35°C で 3 時間搅拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に 1.22 重量% のグルタルアルデヒドと 0.25 重量% の 1,2-ベンタジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロベンテンに対して 1.19 モル%に相当する。

実施例 - 1 5

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.08 重量%を含むトリプチルホスフェート 4.5 g とリンモリブデン酸を過酸化水素に対して 0.42 モル% 加えたのち 35°C に昇温し、搅拌しながらシクロヘキセン 17.6 g を 10 分間で滴下した。35°C で 4 時間搅拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応

液中に 5.67 重量% のアジポアルデヒドが含まれていた。これは加えたシクロヘキセンに対し て 9.3 モル% に相当する。

実施例 - 1 6

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.04 重量% を含むトリプチルホスフエート 4.59 と リンモリブデン酸を過酸化水素に対して 0.42 モル% 加えたのち 35℃ に昇温し、搅拌しながら 3-ヘキセン 1.739 を 10 分間で滴下した。 35℃ で 3 時間搅拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に 2.15 重量% のプロピオニカルデヒドが含まれていた。これは加えた 3-ヘキセンに対して 1.08 モル% に相当する。

実施例 - 1 7

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.06 重量% を含むトリプチルホスフエート溶液 4.59 と リンモリブデン酸を過酸化水素に対して 0.42 モル% 加えたのち 40℃ に昇温し、搅拌しながら 1-フェニル-2-ブテン 2.789 を 10

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 6.88 重量% を含むトリプチルホスフエート溶液 5.09 と タンクステン酸を過酸化水素に対して 1.0 モル% 加えたのち 35℃ に昇温し搅拌しながら シクロペンテン 1.389 を 10 分間で滴下した。

35℃ で 2 時間搅拌を続けたのち、反応液を ガスクロマトグラフで分析を行なつたところ、 反応溶液中にはグルタルアルデヒドおよび 1,2-シクロペンタンジオールは含まれていなかつた。

比較例 3

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.06 重量% を含むトリプチルホスフエート溶液 4.59 と 過酸化水素に対して 酸化モリブデンアセチルアセトネート ($\text{MoO}_3(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$) を 1.0 モル%、無水ホウ酸を 3.0 モル% 加えたのち 35℃ に昇温し、搅拌しながら シクロペンテン 1.439 を 10 分間で滴下した。 35℃ で 3 時間搅拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで 分析を行なつたところ、反応液中に 3.73 重量%

分間で滴下した。 40℃ で 2 時間搅拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に 2.94 重量% のフェニルアセトアルデヒドと 1.36 重量% のアセトアルデヒドが含まれていた。

比較例 1

実施例 1 と同様の反応器に過酸化水素 1.08 重量% を含むトリプチルホスフエートの溶液 5.09 と 酸化モリブデンアセチルアセトネート ($\text{MoO}_3(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$) を過酸化水素に対して 1.0 モル% 加えたのち 35℃ に昇温し、搅拌しながら シクロペンテン 1.639 を 10 分間で滴下した。

35℃ で 3 時間搅拌を続けたのち、反応液を ガスクロマトグラフで分析を行なつたところ、反応溶液中に 0.98 重量% のグルタルアルデヒドと 0.52 重量% の 1,2-シクロペンタンジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えた シクロペンテンに対して 2.4 モル% に相当する。

比較例 2

のグルタルアルデヒドと 0.31 重量% の 1,2-シクロペンタンジオールおよび 0.25 重量% の シクロペンテンオキシドを含有していた。グルタルアルデヒドは加えた シクロペンテンに対して 1.03 モル% に相当する。

代理人 内田 明

代理人 犀原 亮一

代理人 安西 篤夫

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.